

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-198049

(43)Date of publication of application : 29.08.1991

(51)Int.CI.

G03C 7/34

(21)Application number : 01-339807

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

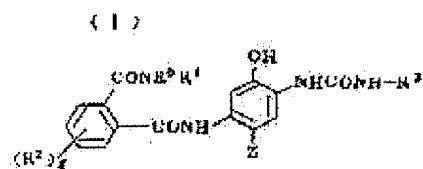
(22)Date of filing : 27.12.1989

(72)Inventor : TSUKAHARA JIRO
YOKOYAMA SHIGEKI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photographic sensitive material giving a dye image having a fine hue and ensuring high coupling reactivity and high dye absorption density by incorporating a specified cyan dye forming coupler.
CONSTITUTION: A cyan dye forming coupler represented by formula I is incorporated. In the formula I, each of R₀ and R₁ is H, optionally subst. alkyl, alkenyl, cycloalkyl, etc., both of R₀ and R₁ are not H or ≥ 16 C unsubstd. straight chain alkyl, R₂ is a group substitutable on the benzene ring, R₃ is optionally subst. aryl, Z is H or a group releasable by coupling and l is an integer of 0-4. A sensitive material ensuring a fine hue, high coupling reactivity and high color density is obt'd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-198049

⑬ Int. Cl. 5

G 03 C 7/34

識別記号

庁内整理番号

7915-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)8月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全30頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 特願 平1-339807

⑰ 出願 平1(1989)12月27日

⑱ 発明者 塚原 次郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発明者 横山 茂樹 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 出願人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

明細書の検査(内容に変更なし)

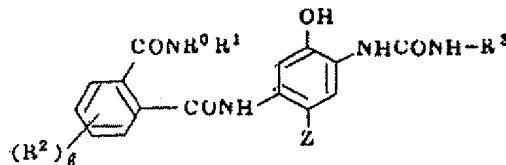
明細書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも一層の下記一般式(1)で表わされるシアノ色素形成カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(1)



(式中、R⁰、R¹は水素原子または置換もしくは無置換の、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基またはアリール基を、R²はベンゼン環に置換可能な基を、R³は置換もしくは無置換のアリール基を、Zは水素原子またはカツブリ

ング置換基を、1は0～4の整数をそれぞれ表わす。ただし、R⁰及びR¹が共に水素原子であることはなく、またR⁰、R¹は共に炭素数1以上上の無置換直鎖アルキル基であることはない。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なフェノール型シアノ色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

(従来の技術)

ハロゲン化銀写真感光材料に露光を与えたあと発色現像することにより硬化された芳香族一眼アミン現像液と色素形成カプラー(以下カプラーという)とが反応し、色画像が形成される。一般に、この方法においては減色法による色再現法が使われ、青、緑、赤を再現するためにはそれぞれ褐色の関係にあるイエロー、マゼンタ、およびシアノの色画像が形成される。シアノ色画像の形成には、フェノール誘導体、あるいはナフトール誘導体がカプラーとして多く用いられている。カラー写真

本においては、色形成カプラーは現像液中に添加されるか、感光性写真乳剤層、もしくはその他の色像形成層中に内蔵され、現像によって形成されたカラー現像液の酸化体と反応することにより非拡散性の色素を形成する。

カプラーと発色現像主葉との反応はカプラーの活性点で行われ、この活性点に水素原子を有するカプラーは当量カプラー、すなわち1モルの色素を形成するのに化学量論的に1モルの現像核を有するハロゲン化銀を必要とするものである。一方、活性点に陽イオンとして離脱可能な基を有するものは過当量カプラー、すなわち1モルの色素を形成するのに現像核を有するハロゲン化銀を化学量論的に2モルしか必要としないカプラーであり、したがつて過当量カプラーに対して一般に感光層中のハロゲン化銀量を低減でき濃厚を薄くできるため、感光材料の処理時間の短縮が可能となり、さらに形成される色画像の鮮鋭度が向上する。

ところで、シアンカプラーのうちナフトール型カプラーは、生成色素像の吸収が十分に長波長で

マゼンタ色像像の吸収との重なりが少なく、かつ発色現像液の酸化体とのカップリング反応性において低いものから高いものまで選べるため、カラーネガティブフィルムを中心として写真用途に従来広く用いられてきた。しかし、ナフトール型カプラーから得られる色素像は疲労した漂白浴または漂白定着浴において蓄積される二価の鉄イオンにより還元され退色する傾向があり（還元退色という）、また耐堅牢性に劣ることから、改良が強く望まれていた。

一方、米国特許第4,333,999号明細書には2位にローシアノフエニルウレトイド基、3位にバラスト基（耐拡散性付与基）であるカルボンアミド基を有するフェノール型シアンカプラーが開示されている。これらのカプラーは色素がフィルム中で会合することにより深色シフトし、優れた色相の色像像を与える、かつこれが堅牢性において優れていることから、前記ナフトール型シアンカプラーに代るカプラーとして広く利用され始めている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、近年の写真感光材料に対する要求性能は厳しく、これらのカプラーでさえ、より高いカップリング反応性及びより高い色素吸収濃度が求め続けられている。

したがつて本発明の目的は優れた色相の色像像を与える、かつ高いカップリング反応性及び高い色素吸収濃度を与えるシアンカプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

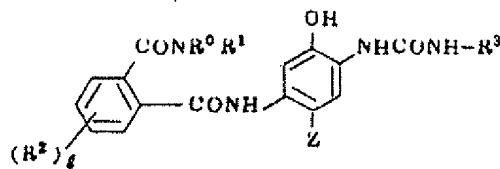
(課題を解決するための手段)

本発明者らは前記課題(目的)を達成すべく、誠意研究を重ねた結果、以下のハロゲン化銀カプラー写真感光材料において、課題が達成し得ることを見出した。

すなわち、支持体上に少なくとも一層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、少なくとも一種の下記一般式(1)で表わされるシアン色像形成カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真

感光材料によつて達成された。

一般式(1)



以下に、一般式(1)で表わされるシアンカプラーについて詳しく説明する。一般式(1)にお

いて、R⁰およびR¹は好ましくは既成素原子数（以下C数という）1～36（より好ましくは6～24）の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基、C数2～36（より好ましくは6～24）の直鎖状または分枝鎖状のアルケニル基、C数3～36（より好ましくは6～24）の直鎖状またはC数6～36（より好ましくは6～24）のアリール基を表わし、これらは置換基（例えばハロゲン原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、ウレトイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニル基、イミド基または複

素基、以上置換基群Aという）で置換されていてもよい。R²は好ましくは直鎖状、分枝鎖状もしくは置換基（アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、エボキシ基、シアノ基またはハロゲン原子）を有するアルキル基（例えばヨーオクチル、ローデシル、ロードデシル、ローヘキサデシル、ヨーエチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、2-エチル-4-メチルペンチル、2-ヘキシルデシル、ヨーヘプチルウンデシル、ヨーオクチルドデシル、2,4,6-トリメチルヘプチル、2,4,6,8-テトラメチルノニル、ベンジル、ヨーフエネチル、ヨー(ヨーオクチルフエノキシ)プロピル、ヨー(ヨー,ヨー-ジ-レーベンチルフエノキシ)プロピル、ヨー(ヨー-ビフエニルオキシ)エチル、ヨードデシルオキシプロピル、ヨードデシルチオエチル、9,10-エボキシオクタデシル、ドデシルオキシカルボニルメ

チル、2-(ヨーナフチルオキシ)エチル]、無置換もしくは置換基（例えばハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基またはアルコキシカルボニル基）を有するアルケニル基（例えばアリル、10-ウンデセニル、オレイル、シトロネリル、シンナミル）、無置換もしくは置換基（ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基）を有するシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、3,5-ジメチルシクロヘキシル、ヨー-ヨー-ブチルシクロヘキシル）、または無置換もしくは置換基（ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルチオ基またはスルホンアミド基）を有するアリール基（例えばフェニル、ヨードデシルオキシフェニル、ヨー-ビフエニリル、ヨードデカソスルホンアミドフェニル、ヨー-ヨー-オクチルフェニル、ヨーペンタデシルフェニル）であり、特に好ましくは前記

直鎖状、分枝鎖状もしくは置換アルキル基である。

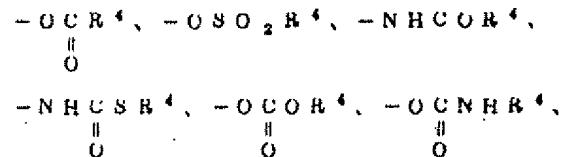
一般式(1)においてR²はベンゼン環上に置換可能な基であり、好ましくは前記置換基群Aの中から選ばれる基であり、それが複数のとき、R²は同じであつても異をつけていてもよい。R²はさらに好ましくはハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、C数1～24のアルキル基（例えばメチル、ブチル、ヨーブチル、ヨーオクチル、ヨードデシル）、C数3～24のシクロアルキル基（例えばシクロペンチル、シクロヘキシル）、C数1～24のアルコキシ基（例えばメトキシ、ブトキシ、ドデシルオキシ、ベンジルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ヨードデシルオキシプロポキシ、ヨードデシルチオエトキシ、ドデシルオキシカルボニルメトキシ）、C数2～24のカルボンアミド基（例えばアセトアミド、ヨーエチルヘキサンアミド、トリフルオロアラミド）またはC数1～24のスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド、ドデカンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド）である。

一般式(Ⅰ)においてRは好ましくは0～2の整数であり、より好ましくは0または1の整数である。

一般式(Ⅰ)においてR³は好ましくはC数6～36、より好ましくは6～15のアリール基を表わし、前記置換基群Aから選ばれる置換基で置換されていても、総合環であつてもよい。ここで、好ましい置換基として、ハロゲン原子(F, Cl, Br, I)、シアノ基、ニトロ基、アンル基(例えばアセチル、ベンソイル)、アルキル基(例えばメチル、エーピチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシ、トリフルオロメトキシ)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ベンジルスルホニル)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル、ヨートリルスルホニル、ヨークロロフェニルスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、ブトキシカルボニル)、スルホンアミド基(例えばメタン

オロメチルフェニルまたはヨースルホンアミドフェニルであり、特に好ましくは4-シアノフェニル、3-シアノ-4-ハロゲンフェニル、4-シアノ-3-ハロゲンフェニル、3,4-ジシアノフェニルまたは4-アルキルスルホニルフェニルである。

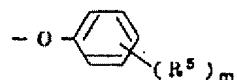
一般式(Ⅰ)においてRは水素原子またはカツプリング離脱基(離脱原子を含む。以下同じ)を表わす。カツプリング離脱基の好ましい例として、ハロゲン原子、-OR⁴、-SR⁴、



C数6～30のアリールアゾ基、C数1～3ので、かつ留葉原子でカツプリング活性位(2の結合する位置)に結合する複素環基(例えばコハク酸イミド、フタルイミド、ヒダントイニル、ビラゾリル、ヨーベンゾトリアゾリル)などが挙げられる。ここでR⁴はC数1～3のアルキル基、C数2

スルホンアミド、トリフルオロメタンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えばN,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル)またはスルファモイル基(例えばN,N-ジエチルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル)が挙げられる。R³は好ましくはハロゲン原子、シアノ基、スルホンアミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基及びトリフルオロメチル基の中から選ばれる置換基を少なくとも一つ有するフェニル基であり、さらに好ましくは4-シアノフェニル、4-シアノ-3-ハロゲンフェニル、3-シアノ-4-ハロゲンフェニル、4-アルキルスルホニル-3-ハロゲンフェニル、4-アルキルスルホニル-3-アルコキシフェニル、3-アルコキシ-4-アルキルスルホニルフェニル、3,4-ジハロゲンフェニル、4-ハロゲンフェニル、3,4-ジシアノフェニル、3-シアノ-4-ジハロゲンフェニル、4-トリハロゲンフェニル、3,4-ジシアノフェニル、4-トリハロゲンフェニル、4-アルキルスルホニル基、4-アルキルテオ基、4-アリールオキシ基または4-アルキルテオ基であり、特に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルキルテオ基で、下記一般式(Ⅱ)で表わされる基または下記一般式(Ⅲ)で表わされる基である。

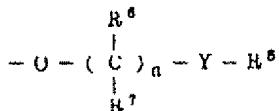
一般式(Ⅱ)



(式中、R⁵はハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルテオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基またはカルボキシル基を、mは0～3の

整数を表わす。ここで n が複数のとき R^5 は同じでも異なつてもよい。)

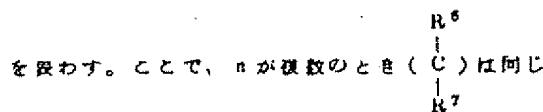
一般式(Ⅲ)



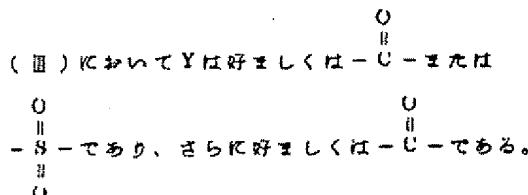
(式中、 R^6 及び R^7 はそれぞれ水素原子または

$\begin{array}{c} O & O & O \\ || & || & || \\ O & & O \end{array}$

は1価の基を、 Y は $-C-$ 、 $-N-$ 、 $-S-$ または $\begin{array}{c} O \\ || \\ P \\ | \\ R^9 \end{array}$ は $-P-$ を、 R^8 及び H^8 はそれぞれヒドロキシル基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基または置換もしくは無置換アミノ基を、 n は1~6の整数



エチルカルバモイル、N-フエニルカルバモイル)であり、 R^6 及び R^7 はさらに好ましくは水素原子、アルキル基またはアリール基である。一般式



一般式(Ⅲ)において R^8 は好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基または置換もしくは無置換アミノ基であり、さらに好ましくはアルコキシ基または置換もしくは無置換アミノ基である。

一般式(Ⅲ)において n は好ましくは1~3の整数、より好ましくは1を表わす。

ところで、本発明の化合物に類似のシアンカブラーが特開昭57-204544、および特開昭57-204545号明細書に記載されている。しかしながらこれらの化合物では、本発明の化合物のような高いカップリング活性および高い色素

一般式(Ⅱ)において、 R^5 は好ましくはハログン原子、アルキル基(例えばメチル、ヨーブチル、ヨーオクチル、ベンタデシル)、アルコキシ基(例えばメトキシ、ヨーブトキシ、ヨーオクチルオキシ、ベンジルオキシ、メトキシエトキシ)、カルボンアミド基(例えばアセトアミド、ヨーカルボキシプロパンアミド)またはスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド、ヨードデシルオキシベンゼンスルホンアミド)であり、特に好ましくはアルキル基またはアルコキシ基である。 n は好ましくは0~2の整数、より好ましくは0または1の整数である。

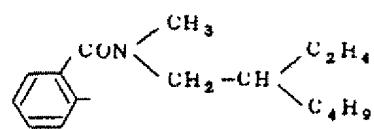
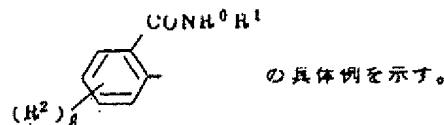
一般式(Ⅳ)において、 R^6 及び n または R^7 が一価の基を表わすとき、好ましくはアルキル基(例えばメチル、エチル、ヨーブチル、エトキシカルボニルメチル、ベンジル、ヨーデシル、ヨードデシル)、アリール基(例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル)、アシル基(例えばアセチル、デカノイル、ベンゾイル、ピバロイル)またはカルバモイル基(例えばN-

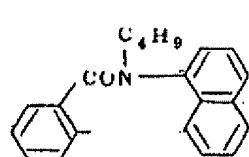
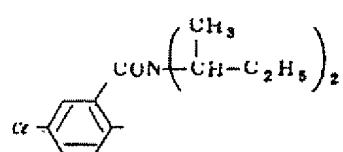
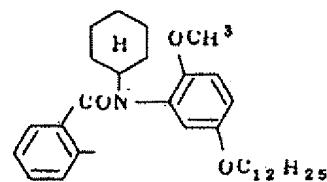
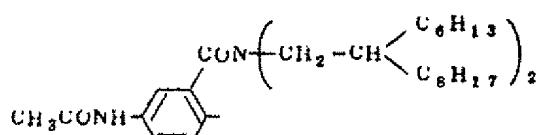
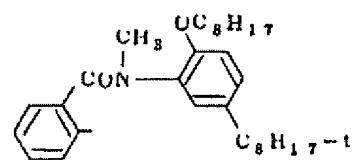
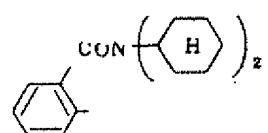
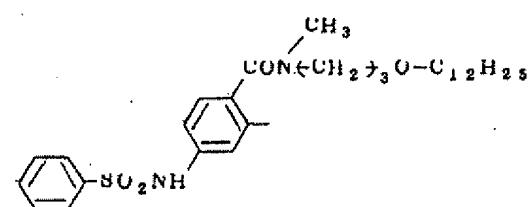
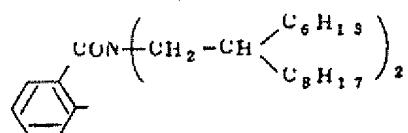
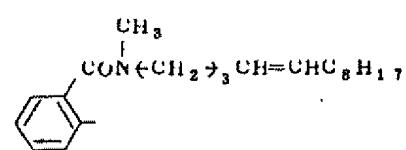
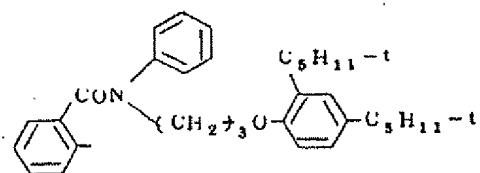
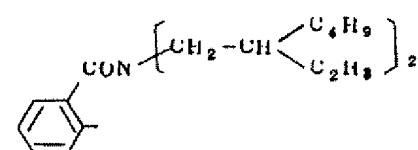
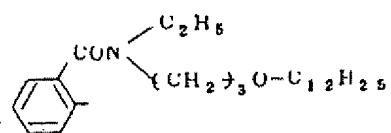
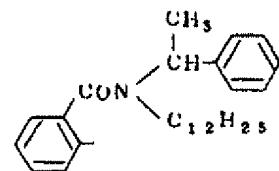
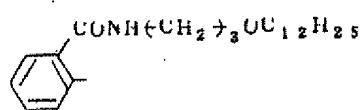
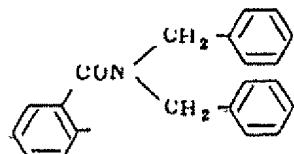
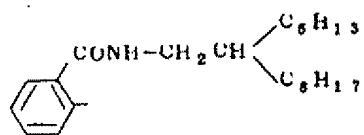
吸収強度が得られない。

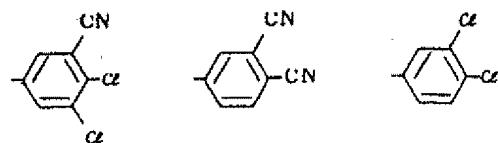
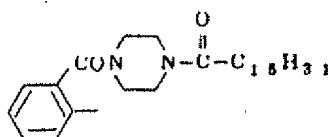
また、特開昭63-159454号明細書にも本発明に類似の化合物が記載されている。この化合物は高いカップリング活性および高い色素吸収強度を与えるものの、生成する色素の色相が好ましくない。

これらの事は、後述する実施例において明らかにされよう。

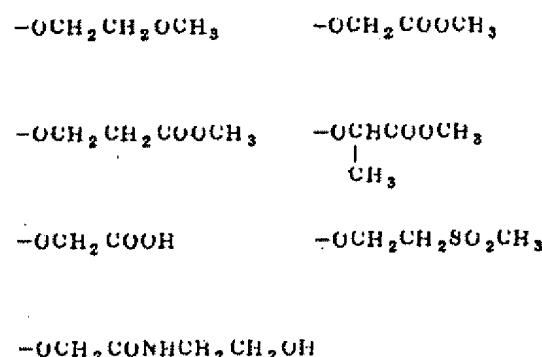
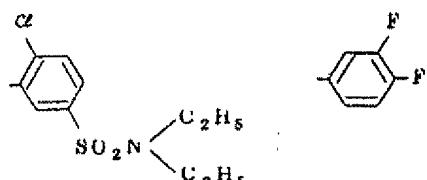
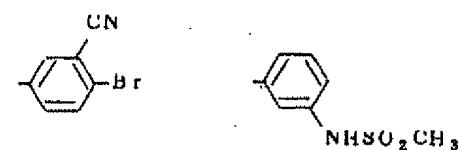
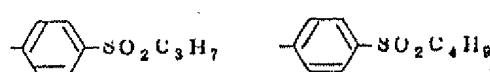
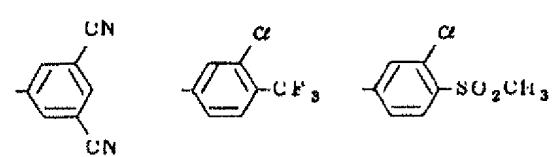
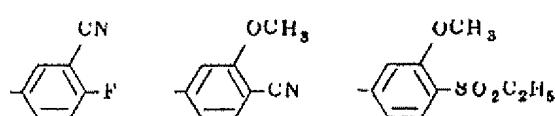
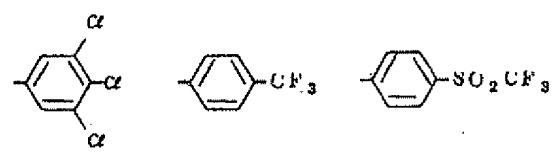
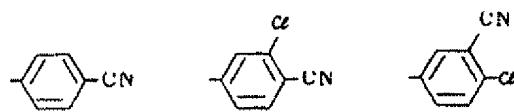
以下に一般式(Ⅰ)における



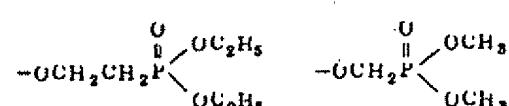
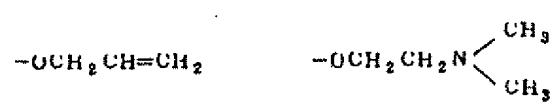
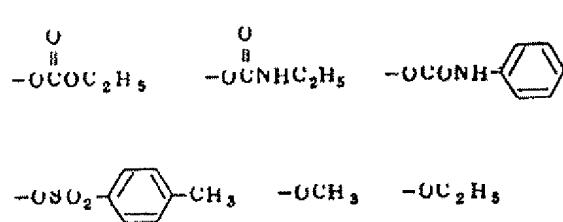
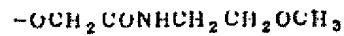
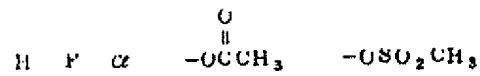


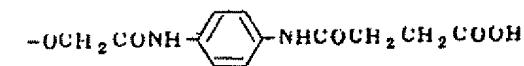
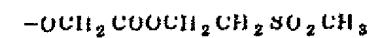
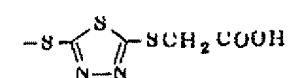
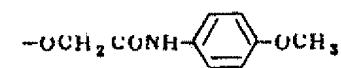
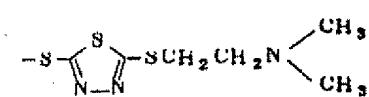
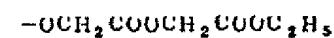
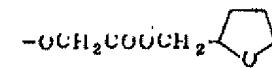
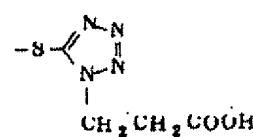
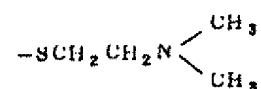
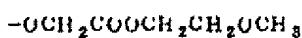
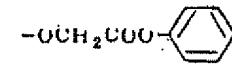
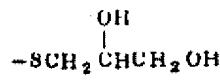
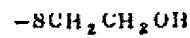
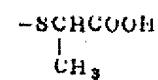
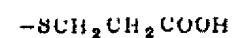
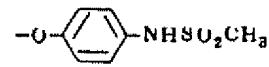
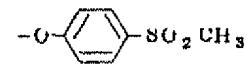
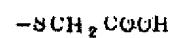
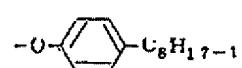
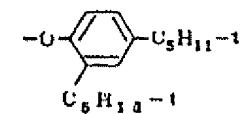
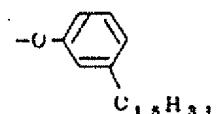
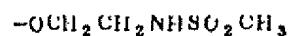
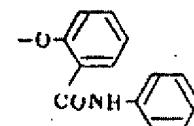
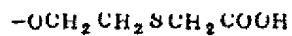
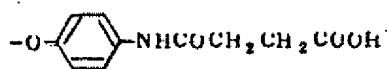
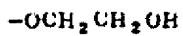
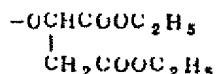


以下に一般式(1)におけるR³の例を示す。



以下に一般式(1)におけるZの例を示す。





なお、乙がカツプリング離脱基の場合実用上有用基（例えば現像抑制剤残基、色素残基）を含有しないことが好ましい。

以下に一般式（1）で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに既足されるものではない。

カブラー 番号	$-NR^0R^1$	ℓ	R^2	R^3	Z
1	$-N\begin{pmatrix} C_6H_{17} \\ \\ C_6H_{17} \end{pmatrix}$	o			H
2	$-N\begin{pmatrix} H \\ \\ H \end{pmatrix}$	o			H
3	$-N\left(CH_2-CH\begin{pmatrix} C_6H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{pmatrix}\right)_2$	o			H
4	$-N\left(CH_2-CH\begin{pmatrix} C_6H_{13} \\ \\ C_6H_{17} \end{pmatrix}\right)_2$	o			H
5	$-N\begin{pmatrix} C_6H_5 \\ \\ C_7H_{15} \end{pmatrix}$	o			H
6	$-N\begin{pmatrix} CH_2-C_6H_5 \\ \\ CH_2-CH\begin{pmatrix} C_6H_9 \\ \\ C_2H_5 \end{pmatrix} \end{pmatrix}$	o			H

カブラー 番号	$-NR^0R^1$	ℓ	R^2	R^3	Z
7	$-N\left(CH_2-CH\begin{pmatrix} C_6H_9 \\ \\ C_6H_{13} \end{pmatrix}\right)_2$	o			H
8	$-N\left[CH_2CH_2\begin{pmatrix} CH_3 \\ \\ CH-CH_2-C_6H_9(-t) \end{pmatrix}\right]_2$	o			H
9	$C_6H_9O\begin{pmatrix} C_6H_5 \\ \\ C_6H_{17}(-t) \end{pmatrix}$	o			H
10	$-N\begin{pmatrix} C_6H_5 \\ \\ C_6H_9 \end{pmatrix}COOC_6H_{13}$	o			H
11	$-N\begin{pmatrix} CH_2-CH\begin{pmatrix} C_6H_{13} \\ \\ C_6H_{17} \end{pmatrix} \\ \\ C_6H_{17} \end{pmatrix}$	o			H

カブラー 番号	$-NH^0R^1$	θ	R^2	R^3	Z
12		o			H
13		o			H
14		o			H
15		o			H
16		o			H

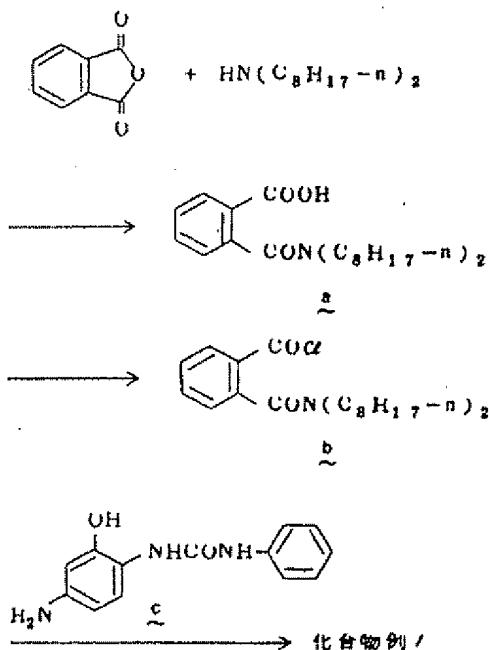
カブラー 番号	$-NH^0R^1$	θ	R^2	R^3	Z
17		o			H
18		/	#- α		H
19		/	#-NHCOCH3		H
20		/	#-NHSO2CH3		H
21		o			

カナダ 番号	$-NR^0R^1$	t	R^2	R^3	Z
22		o			
23	$-NH(CH_2)_3O-C_{12}H_{25}$	o			
24	$-NH(CH_2)_3OC_{12}H_{25}$	o			
25		o			$-OCH_2COOC_2H_5$

カナダ 番号	$-NR^0R^1$	t	R^2	R^3	Z
26	$-N\left(CH_2-CH^{C_2H_5}C_4H_9\right)_2$	o			$-OCH_2CH_2SCH_2CO_2H$
27	$-N\left(CH_2-CH^{C_2H_5}C_6H_13\right)_2$	o			$-O-CH_2CH_2SO_4CH_3$
28	$-N\left(CH_2-CH^{C_4H_9}C_6H_13\right)_2$	o			$-O-CH_2CH_2-N(CH_3)_2$

化合物例1の合成

合成ルート



合成した^a 6.99 (0.026モル)を入れ、
 N,N -ジメチルアセトアミド20mLを加えて攪拌溶解し、これに上記の^bに少量の N,N -ジメチルアセトアミドを加えて溶解した液を攪拌しながら滴下した。室温下1時間攪拌したのち、内容物を1/2の氷水中に注ぎ込んだ。析出物を採取、乾燥後、アセトニトリルで次いでアセトン/アセトニトリルで再結晶し、化合物の白色結晶9.39 (収率75%)を得た。

元素分析値：

	H	C	N
計算値	7.72%	71.33%	10.94%
実測値	(7.65) (7.71)	(70.95) (71.21)	(10.90) (10.93)

本発明において前記シアンカプラーは感光性ハロゲン化銀1モルあたり、通常0.002ないし0.3モル使用し、好ましくは0.01ないし0.2モル使用する。また1平方メートルあたりの塗布量は0.01ないし0.5ミリモルであり、好ましくは0.1ないし0.2ミリモルである。

本発明のシアンカプラーは、水中油滴分散法に

化合物2の合成

攪拌器を装着した200mL三ツロフラスコに無水フタル酸16.39 (0.11モル)と乾燥テトラヒドロフラン150mLを加え、攪拌して溶解した。これにジオクチルアミン24.19 (0.1モル)を室温下攪拌しながら滴下した。滴下後2時間そのまま攪拌を続けたのち、若干の不溶物を沪別したのち溶媒を減圧留去し、残渣物をアセトニトリルで再結晶して、化合物^aの白色結晶3.49 (収率86%)を得た。

化合物例1の合成

攪拌器を装着した200mL三ツロフラスコに^a 10.09 (0.026モル)、乾燥メテレンクロリド20mLを加えて攪拌溶解し、攪拌しながらオキザリルクロリド5.3mLを滴下した。次に、 N,N -ジメチルホルムアミド1mLを滴下した。滴下後、3時間室温下で攪拌を続けたのち、減圧留去し、化合物^b (褐色粘稠オイル)を得た。

攪拌器を装着した200mL三ツロフラスコに、米国特許第4,333,994号に記載の方法で

より感光材料に導入できる。カプラーに対し、重量比で2.0ないし零の高沸点有機溶媒を使用できる。好ましくは1.0ないし零の高沸点有機溶媒が使用でき、他の類似構造のシアンカプラーに比べて0.1ないし零の少量の高沸点有機溶媒でも安定に分散できる。高沸点有機溶媒を使用せずに安定な分散物が得られるのが本発明のカラー写真感光材料の特徴である。

本発明においてはカプラー溶媒としては後記のものが利用できるが、シアンカプラーに対しては、フタル酸エステル類(例えばジブチルフタレート、ジユーエチルヘキシルフタレート、ジドデシルフタレート、エチルフタリルエチルクリコレートなど)、脂肪酸エステル類(例えばテトラデカン酸2エチルヘキシル、ジユーエチルヘキシルジペート、ジユーエチルヘキシルセバケート、2-エチルヘキシルタノール-エガキシステアレート

安息香酸エステル類(例えばユーエチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、ヘキサデ

シリーキーヒドロキシベンゾエート等)

フェノール酸(例えば、2,4-ジマークベンズルフェノール、2,4-ジメチルフェノールなど)、および塩素化パラフィン類(例えば、塩素含量が40~70重量%のパラフィン類)などの高沸点有機溶媒が好ましい。

本発明のシアンカブラーは、感光性乳剤層、非感光性乳剤層、中間層のいずれの層にも用いる事ができるが、感光性乳剤層中に添加して用いる事が好ましく、赤感性乳剤層中に添加して用いる事がより好ましい。

本発明のシアンカブラーは、シアンカブラーとして単独で用いても良いし、他のシアンカブラーと併用して用いる事もできる。併用できる好ましいシアンカブラーとしては、ノーナフトール型シアンカブラー、オーミドー/ナフトール酸シアンカブラー(米国特許6,908,942に記載)、スーウレイドフェノール酸シアンカブラー(特開昭64-204444に記載)等が挙げられる。

本発明に用いられる感光材料のハロゲン化銀乳剤は、沃臭化銀、臭化銀、塩臭化銀、塩化銀等いかなるハロゲン組成のものでも使用できる。

乳剤のハロゲン組成は粒子間で異なっていても等しくても良いが、粒子間で等しいハロゲン組成を有する乳剤を用いると、各粒子の性質を均質にすることが容易である。また、ハロゲン化銀乳剤粒子内部のハロゲン組成分布については、ハロゲン化銀粒子のどの部分をとっても組成の等しい所謂均一型構造の粒子や、ハロゲン化銀粒子内部のコア(芯)とそれを取り囲むシェル(殻)(一層

または複数層)とでハロゲン組成の異なる所謂積層型構造の粒子あるいは、粒子内部もしくは表面に非層状にハロゲン組成の異なる部分を有する構造(粒子表面にある場合は粒子のエッジ、コーナーあるいは面上に異組成の部分が接合した構造)の粒子などを適宜選択して用いることができる。

高感度を得るには、均一型構造の粒子よりも後二者のいずれかを用いることが有利であり、耐圧力性の面からも好ましい。ハロゲン化銀粒子が上記のような構造を有する場合には、ハロゲン組成において異なる部分の境界部は、明確な境界であつても、組成差により混晶を形成して不明確な境界であつても良く、また積極的に連続的な構造変化を持たせたものであつても良い。

ハロゲン組成は適用する感光材料の種類によつて異なり、例えば、カラーペーパーなどのようなプリント材料においては主として塩臭化銀乳剤系が、カラーネガなどのような撮影材料においては主として沃臭化銀乳剤系が用いられる。

また、迅速処理に適した感光材料には塩化銀含

有率の高い所謂高塩化銀乳剤が好ましく用いられる。これ等高塩化銀乳剤の塩化銀含有率は 9.0 モル%以上が好ましく、9.5 モル%以上が更に好ましい。

こうした高塩化銀乳剤においては臭化銀層在層を先に述べたような層状もしくは非層状にハロゲン化銀粒子内部および／または表面に有する構造のものが好ましい。上記層在相のハロゲン組成は、臭化銀含有率において少なくとも 1.0 モル%のものが好ましく、2.0 モル%を越えるものがより好ましい。そして、これらの層在層は、粒子内部、粒子表面のエッジ、コーナーあるいは面上にあることができるが、一つの好ましい例として、粒子のコーナー部にエピタキシャル成長したものを持げることができる。

本発明に使用するハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状もしくは球に近い粒子の場合は粒子直径を、立方体粒子の場合は、稜長をそれぞれ粒子サイズとし投影面積にもとづく平均であらわす。平板粒子の場合も球換算で表わす。）は、 $2 \mu\text{m}$

な変則的（irregular）な結晶形をもつものでもよく、またこれらの結晶形の複合形をもつものでもよい。また平板状粒子でもよい。

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（R D）版 17643 (1978年12月), 22~23頁, "I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同版 18716 (1979年1月), 648 頁、グラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Giakides, Chemie et Physique Photographique, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966))、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964) などに記載された方法を用いて調製することができる。

以下で $0.1 \mu\text{m}$ 以上が好ましいが、特に好ましいのは $1.5 \mu\text{m}$ 以下で $0.15 \mu\text{m}$ 以上である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれでもよいが、ハロゲン化銀乳剤の粒度分布曲線に於ける標準偏差を平均粒子サイズで割った値（変動率）が 2.0 % 以内、特に好ましくは 1.5 % 以内のいわゆる単分散ハロゲン化銀乳剤を本発明に使用することが好ましい。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる 2 種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤（単分散性としては前記の変動率をもつたものが好ましい）を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに 2 種以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組合せを混合あるいは重層して使用することもできる。

本発明に使用するハロゲン化銀粒子の形は立方体、八面体、菱十二面体、十四面体の様な規則的 (regular) な結晶体を有するものあるいはそれらの共存するものでもよく、また球状などのよう

米国特許第 3, 574, 628 号、同 3, 655, 394 号および英國特許第 1, 413, 748 号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

また、アスペクト比が約 5 以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Gutoff, Photographic Science and Engineering)、第 14 卷、248~257 頁 (1970 年)；米国特許第 4, 434, 226 号、同 4, 414, 310 号、同 4, 433, 048 号、同 4, 439, 520 号および英國特許第 2, 112, 157 号などに記載された方法により簡単に調製することができる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい、また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、硫化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。

また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー版 I 7 6 4 3 および同 No. 1 8 7 1 6 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

添加剤種類	R D 17643	R D 18716
1 化学増感剤	23頁	648頁右欄
2 感度上昇剤		同 上
3 分光増感剤、 強色増感剤	23~24頁	648頁右欄~ 649頁右欄
4 増白剤	24頁	
5 かぶり防止剤 および安定剤	24~25頁	649頁右欄~ 649頁右欄~
6 光吸収剤、フ	25~26頁	649頁右欄~

3, 933, 501号、同第4, 022, 620号、同第4, 326, 024号、同第4, 401, 752号、同第4, 428, 961号、特公昭58-10738号、英國特許第1, 425, 020号、同第1, 476, 760号、米國特許第3, 973, 968号、同第4, 314, 023号、同第4, 511, 649号、歐州特許第249, 473A号、等に記載のものが好ましい。

マゼンタカブラーとしては5-ビラゾロン系及びビラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米國特許第4, 310, 619号、同第4, 351, 897号、歐州特許第73, 636号、米國特許第3, 061, 432号、同第3, 725, 067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米國特許第4, 500, 630号、同第4,

イルター染料	650頁左欄
紫外線吸収剤	
7 ステイン防止剤	25頁右欄
8 色素画像安定剤	25頁
9 硬膜剤	26頁
10 バインダー	26頁
11 可塑剤、潤滑剤	27頁
12 塗布助剤、	26~27頁

表面活性剤

13 スタチック防止剤	27頁
-------------	-----

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許4, 411, 987号や同第4, 435, 503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

本発明には種々のカラーカブラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。

イエローカブラーとしては、例えば米国特許第

540, 654号、同第4, 556, 630号、
国際公開WO 88/04795号等に記載のものが特に好ましい。

オレンジカブラーとしては、フエノール系及びナフトール系カブラーが挙げられ、米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号、同第4, 296, 200号、同第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号、同第3, 772, 002号、同第3, 758, 308号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号、歐州特許第121, 365A号、同第249, 453A号、米國特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 775, 616号、同第4, 451, 559号、同第4, 427, 767号、同第4, 690, 889号、同第4, 254, 212号、同第4, 296, 199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラー・カブラーは、リサーチ・ディスクロージャー特許第17643のVII-G項、米国特許第4, 163, 670号、特公昭57-39413号、米国特許第4, 004, 929号、同第4, 138, 258号、英国特許第1, 146, 368号に記載されたものが好ましい。また、米国特許第4, 174, 181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカブラー、米国特許第4, 177, 120号に記載の現像主基と反応して色素を形成しうる色素ブレーカーサー基を離脱基として有するカブラーを用いることも好ましい。

発色色素が過度な拡散性を有するカブラーとしては、米国特許第4, 366, 237号、英国特許第2, 125, 570号、欧州特許第96, 570号、西独特許(公開)第3, 234, 533号に記載のものが好ましい。

ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3, 451, 820号、同第4, 0827号等に記載の競争カブラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R. D. 版11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4, 553, 477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4, 174, 181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶媒の

0, 211号、同第4, 367, 282号、同第4, 409, 320号、同第4, 576, 910号、英國特許第2, 102, 173号等に記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカブラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカブラーは、前述のDIR17643、VII-F項に記載された特許、特開昭57-151944号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4, 248, 962号、同4, 782, 012号に記載されたものが好ましい。

現像時に画像状に造影剤もしくは現像促進剤を放出するカブラーとしては、英國特許第2, 097, 140号、同第2, 131, 188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。

その他、本発明の感光材料に用いることのできるカブラーとしては、米国特許第4, 130, 4

27号等に記載の競争カブラー、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カブラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、DIRカブラー放出カブラー、DIRカブラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラー、R. D. 版11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カブラー、米国特許第4, 553, 477号等に記載のリガンド放出カブラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカブラー、米国特許第4, 174, 181号に記載の蛍光色素を放出するカブラー等が挙げられる。

前述の水中油滴分散法に用いる有機溶媒としては、例えばフタル酸アルキルエステル(ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エ斯特ル(ジフェニルfosfエート、トリフェニルfosfエート、トリクロレジルfosfエート、ジオクチルブチルfosfエート)、クエン酸エ斯特ル(例えはアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エ斯特ル類(例えは、安息香酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジクロロ安息香酸2-エチルヘキシル)、アルキルアミド(例えはジエチルラウリルアミド)、脂肪酸エ斯特ル類(例えは、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸ト

ミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防歫剤を添加することが好ましい。

本発明に用いられる写真感光材料は通常用いられているプラスチックフィルム（硝酸セルロース、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタートなど）、紙などの可撓性支持体またはガラス、などの剛性の支持体に塗布される。支持体及び塗布方法については、詳しくはリサーチ・ディスクロージャー176巻 Item 17643 XV項(p. 27) XVII項(p. 28) (1978年12月号)に記載されている。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

本発明の感光材料には、種々の褪色防止剤を用いることができる。即ち、シアン、マゼンタ及び／又はイエロー画像用の有機褪色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類、

リブチル、ジエチルアセレート）、塩素化パラフィン類（塩素含量10%ないし80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30°C～150°Cの有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等を併用してもよい。

〔使用量〕
トガラーカブラーの標準的な使用量は、感光性ハロゲン化銀の1モルあたり0.001ないし1モルの範囲であり、好ましくはイエローカブラーでは0.01ないし0.5モル、マゼンタカブラーでは0.003ないし0.3モル、またシアンカブラーでは0.002ないし0.3モルである。

本発明のカラー感光材料中には、特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1,2-ベンズインソチアゾリン-3-オン、n-ブチル、p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3,5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイ

p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダードアミン類およびこれら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。また、(ビスサリチルアルドキシマト)ニツケル錯体および(ビス-N,N-ジアルキルジチオカルバマト)ニツケル錯体に代表される金属錯体なども使用できる。

有機褪色防止剤の具体例は以下の特許の明細書に記載されている。

ハイドロキノン類は米国特許第2,360,290号、同第2,418,613号、同第2,700,453号、同第2,701,197号、同第2,728,659号、同第2,732,300号、同第2,735,765号、同第3,082,944号、同第4,430,425号、英國特許第1,363,921号、米国特許第2,710,801号、同第2,816,028号など

に、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類は米国特許第3,432,300号、同第3,573,050号、同第3,574,627号、同第3,698,909号、同第3,764,337号、特開昭52-152225号などに、スピロインダン類は米国特許第4,360,589号に、p-アルコキシフェノール類は米国特許第2,735,765号、英國特許第2,069,975号、特開昭59-10539号、特公昭57-19765号などに、ヒンダードフェノール類は米国特許第3,700,455号、特開昭52-72224号、米国特許4,228,235号、特公昭52-6623号などに、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類はそれぞれ米国特許第3,457,079号、同第4,332,886号、特公昭56-21144号などに、ヒンダードアミン類は米国特許第3,336,135号、同第4,268,593号、英國特許第1,326,889号、同第1,354,313

号、同第1, 410, 846号、特公昭51-1420号、特開昭58-114036号、同第59-53846号、同第59-78344号などに、金属錯体は米国特許第4, 050, 938号、同第4, 241, 155号、英国特許第2, 027, 731(A)号などにそれぞれ記載されている。これらの化合物は、それぞれ対応するカラーカブラーに対し通常5ないし100重量%をカブラーと共に乳化して感光層に添加することにより、目的を達成することができる。シアン色素像の熱および特に光による劣化を防止するためには、シアン発色層およびそれに隣接する両側の層に紫外線吸収剤を導入することがより効果的である。

紫外線吸収剤としては、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許第3, 533, 794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許第3, 314, 794号、同第3, 352, 681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル

イス等、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン（アカデミック・プレス、1964年発行）に記載がある。

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好みしくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好みしく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸

化合物（例えば米国特許第3, 705, 805号、同第3, 707, 395号に記載のもの）、ブタジエン化合物（米国特許第4, 045, 229号に記載のもの）、あるいはベンゾオキシドール化合物（例えば米国特許第3, 100, 455号に記載のもの）を用いることができる。紫外線吸収性のカブラー（例えばα-ナフトール系のシアン色素形成カブラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

なかでも前記のアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物が好みしい。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイド単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァ

塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドロジン類、フェニルセミカルバジト類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタノン)類の如き各種保湿剤、エチレンゲリコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロジハيدライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリ

ロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(オヒドロキシエニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げることができる。

また反転処理を実施する場合は通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ハイドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンなどの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-2-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料

にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3ml以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500mM以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じて任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。

代表的漂白剤としてはフェリシアン化物；重クロム酸塩；鉄(III)もしくはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノブロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩；過硫酸塩；臭素酸塩；過マンガン酸塩；ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5~8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必

要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号、リサーチ・ディスクロージャー社17, 129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフイド結合を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；特開昭58-16235号に記載の沃化物塩；西独特許第2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物類；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフイド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂

漂白促進剤は感光材料中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときにこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル・重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカブラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and

Television Engineers 第64巻、p. 248～

は、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によつて処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理

253(1955年5月号)に記載の方法で、求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴の化学」(1986年)三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」(1982年)工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」(1986年)に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpH

の簡略化及び迅速化の目的で発色現象主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現象主薬の各種ブレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,..850号及び同15,159号記載のシツフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現象を促進する目的で、各種の1-フエニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号記載されている。

本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し

処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節約のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト捕獲もしくは過酸化水素捕獲力を用いた処理を行つてもよい。

実施例

次に、本発明の効果を実施例によつて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

下塗を施した三酢酸セルロース支持体上に、乳剤層及び保護層の二層よりなる単色に発色する感光材料（試料101-111）を下記に示す組成で作成した。数値は、カブラー以外については g/m^2 単位で表わした。（ハロゲン化銀については、紙換算での値を示した）

乳剤層

溴化銀乳剤（溴化銀2モル%、平均粒径0.3 μm ）	銀 0.8
ゼラチン	1.2
カブラー（第1段参照）	
	$\text{m} \cdot \text{l}/\text{m}^2$ 単位 0.001
ジブチルフタレート	0.3

保護層

ゼラチン	0.9
------	-----

ポリメチルメタアクリレート粒

子（直徑1.5 μm ）	0.4
ノーオキシーナ、ナージクロロ	
-ヒートリアジン酸ナトリウム	0.04

次に、乳剤層中にジブチルフタレートを添加しない以外は、試料101と同様の方法で試料112を作成した。このようにして作成したカラー感光材料（試料101-112）を、約3.5 mmの長さ/2.0 mmの大きさに裁断し、遮光強度のウェッジを用いて、遮光強度40 cm²/sの白色光にて露光した後、下記のカラー現像処理を行なつた。

カラー現像処理（温度38°C）

カラー現像	3分15秒	pH	10.0
原白液	6分30秒		
定着液	4分20秒		
水洗	5分		
安足	1分		
各工場に用いた処理液組成は下記の通りであつた。			
		酢酸第二鉄アンモニウム塩	103.09
		アンモニア水	3.0%
		臭化アンモニウム	150.09
		硝酸アンモニウム	10.09

カラー現像液

ジエチレントリアミン五酢酸	1.09
ノーヒドロキシエチリデン-	
/, /-ジホスホン酸	2.09
亜硫酸ナトリウム	4.09
炭酸カリウム	30.09
臭化カリウム	1.49
次化カリウム	1.39
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.49
4-(N-エチル-N-β-	
ヒドロキシエチルアミノ)	
エーメチルアニリン硫酸塩	4.59
水を加えて	1.09

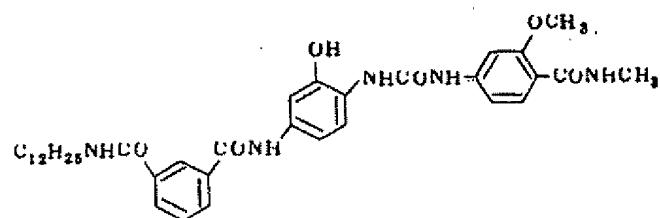
原白液

/, ナージアミノプロパン四	
酢酸第二鉄アンモニウム塩	103.09
アンモニア水	3.0%
臭化アンモニウム	150.09
硝酸アンモニウム	10.09

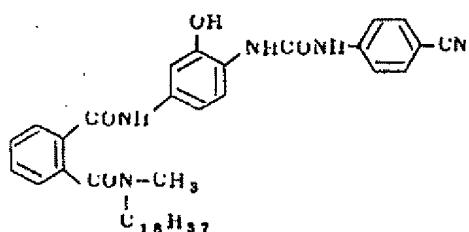
水を加えて	1.08	D _{maxR} (最大シアン濃度) および D _{maxG} (最大マゼンタ濃度) を測定した。結果を表す欄に示す。各値は試料 1/1 の測定値を 1 とした時の相対値で表わした。
pH	4.2	
定着液		比較カプラー
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	1.09	A 米国特許第 4,333,999 号に記載
亜硫酸ナトリウム	4.09	
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (20%)	175.046	
亜硫酸ナトリウム	4.69	
水を加えて	1.08	
pH	6.6	

定着液		B 特開昭 57-204544 に記載
ホルマリン (40%)	2.046	
ポリオキシエチレン-9-メチルノノニルフエニルエーテル (平均重合度 10)	0.39	
水を加えて	1.08	
カラー現像処理工場においてシアン発色した試料 (101~112) を、富士式濃度計を用いて、 ガンマ値 (センシトメトリー曲線の勾配)、		

C 特開昭 57-204544 に記載



D 特開昭 63-159848 に記載



第 1 表より、本発明の化合物を用いた場合は、比較カプラー A、B やび C を用いた場合に比べてカップリング反応性が高く、かつ最大発色強度の高い画像を与えることがわかる。また、本発明

の化合物を用いた場合は、比較カプラー D を用いた場合に見られるようなマゼンタ濃度の増大を伴わずにシアン濃度が増大することがわかる。

第 1 表

試料番号	カプラー	ガンマ値	D _{maxR}	D _{maxG}
101	A (比較例)	1.00	1.00	1.00
102	B (*)	1.20	0.96	1.01
103	C (*)	0.93	0.93	1.08
104	D (本発明)	1.49	1.46	1.45
105	2 (本発明)	1.40	1.41	0.99
106	3 (*)	1.43	1.43	1.00
107	6 (*)	1.52	1.49	0.97
108	7 (*)	1.53	1.51	0.98
109	18 (*)	1.45	1.44	0.96
110	22 (*)	1.82	1.39	0.95
111	24 (*)	1.80	1.42	0.96
112	3 (*)	1.71	1.41	0.96

実施例 2

下塗りを施した三酢酸セルロース支持体上に下記の組成の感光層を塗布した多層ハロゲン化銀感光材料(試料201～210)を作成した。

(感光層組成)

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した液布量を示し、ハロゲン化銀については、換算の液布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀 / モルに対する液布量をモル単位で示す。

第1層(ハレーシヨン防止層)

黒色コロイド銀	銀 0.18
ゼラチン	

第2層(中間層)

2,5-ジーリーベンタデシル	
ハイドロキノン	0.18
EX-1	0.07
EX-3	0.02
EX-12	0.002
U-1	0.06

増感色素Ⅲ	2.3×10^{-4}
カブラー(第2表参照)	2.3×10^{-4} (モル/ m^2)

EX-3	0.020
EX-4	0.030
EX-10	0.015
HBS-1	0.060
ゼラチン	1.1

第3層(第3赤感乳剤層)

乳剤D	銀 1.60
増感色素Ⅰ	3.4×10^{-5}
増感色素Ⅱ	1.4×10^{-5}
増感色素Ⅲ	2.4×10^{-4}
EX-3	0.010
EX-4	0.080
EX-2	0.097
HBS-1	0.22
HBS-2	0.10
ゼラチン	1.39

第4層(中間層)

U-2	0.08
U-3	0.10
HBS-1	0.10
HBS-2	0.02
ゼラチン	0.88

第5層(第1赤感乳剤層)

乳剤A	銀 0.25
乳剤B	銀 0.25
増感色素Ⅰ	6.9×10^{-5}
増感色素Ⅱ	1.8×10^{-5}
増感色素Ⅲ	3.1×10^{-4}
カブラー(第2表参照)	6.3×10^{-4} (モル/ m^2)

EX-10 0.020

HBS-1 0.060

ゼラチン 0.73

第6層(第2赤感乳剤層)

乳剤G	銀 1.0
増感色素Ⅰ	5.1×10^{-5}

増感色素Ⅱ 1.4×10^{-5}

EX-3 0.040

HBS-1 0.020

ゼラチン 0.68

第7層(第1緑感乳剤層)

乳剤A	銀 0.15
乳剤B	銀 0.15
増感色素Ⅳ	3.0×10^{-5}

増感色素Ⅴ 1.0×10^{-4} 増感色素Ⅵ 3.8×10^{-4}

EX-6 0.260

EX-7 0.021

EX-7 0.030

EX-8 0.025

HBS-1 0.100

HBS-3 0.010

ゼラチン 0.33

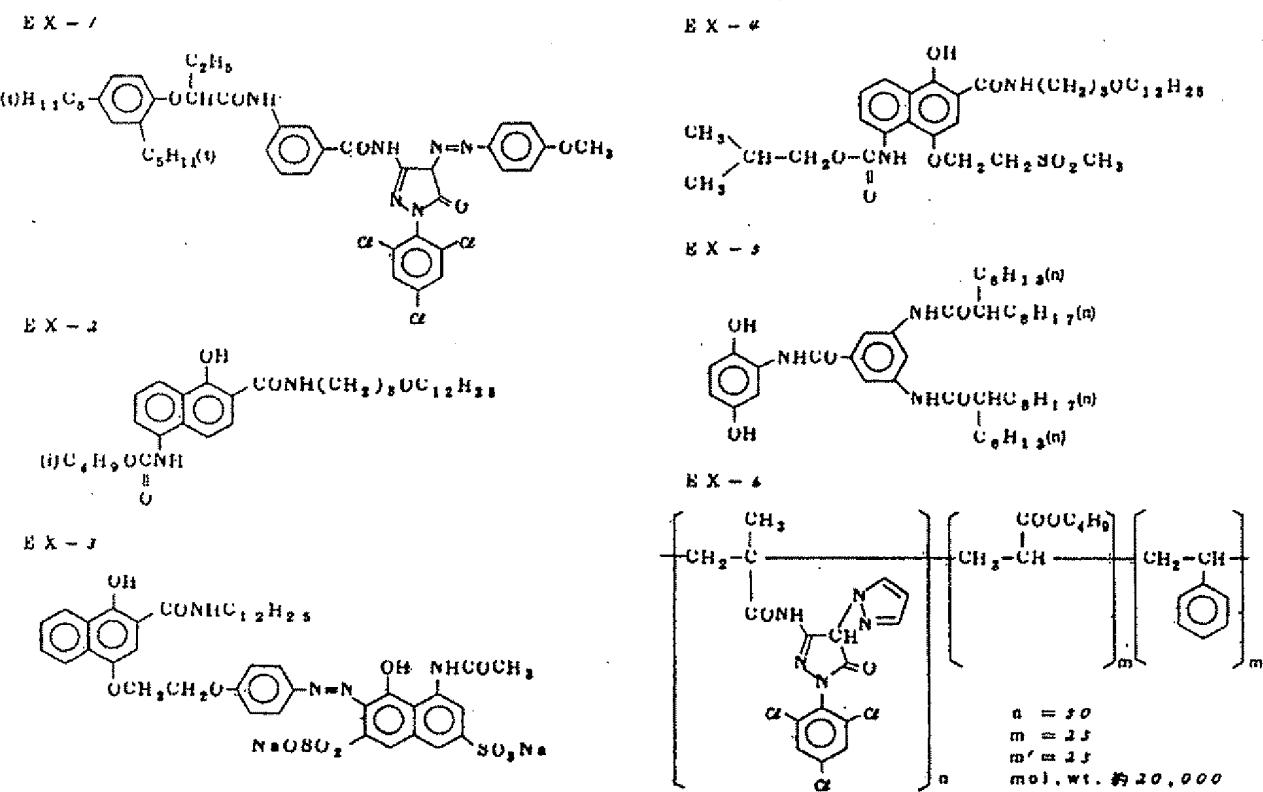
第8層(第2緑感乳剤層)

乳剤C	銀 0.45
増感色素Ⅴ	2.1×10^{-5}
増感色素Ⅵ	7.0×10^{-6}

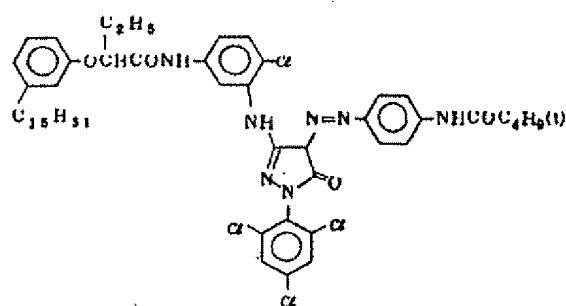
増感色素VI	2.6×10^{-4}	黄色コロイド銀	銀 0.05
EX-6	0.094	EX-5	0.08
EX-8	0.018	HBS-7	0.03
EX-7	0.026	セラチン	0.41
HBS-7	0.160	第1層(第1青感乳剤層)	
HBS-3	0.008	乳剤A	銀 0.08
セラチン	0.43	乳剤B	銀 0.07
セラチン	0.43	乳剤C	銀 0.07
第2層(第2青感乳剤層)		増感色素VII	3.3×10^{-4}
乳剤E	銀 1.2	EX-7	0.73
増感色素V	3.3×10^{-5}	EX-8	0.042
増感色素VI	5.0×10^{-5}	HBS-7	0.28
増感色素VIII	3.0×10^{-4}	セラチン	0.74
EX-13	0.015	第1.2層(第2青感乳剤層)	
EX-14	0.015	乳剤D	銀 0.43
EX-11	0.100	増感色素VIII	2.1×10^{-4}
EX-7	0.025	EX-7	0.154
HBS-7	0.23	EX-10	0.007
HBS-2	0.10	HBS-7	0.05
セラチン	1.31	セラチン	0.66
第1.0層(イエローフィルター層)			
第1.3層(第3青感乳剤層)			
乳剤H	銀 0.77		
増感色素VIII	2.2×10^{-4}		
EX-15	0.20		
HBS-7	0.07		
セラチン	0.69		
第1.4層(第1保護層)			
乳剤I	銀 0.5		
U-4	0.11		
U-3	0.17		
HBS-7	0.05		
セラチン	0.85		
第1.5層(第2保護層)			
ポリメチルアクリレート粒子	0.54		
(直径約1.5mm)			
S-1	0.20		
セラチン	1.02		

各層には上記の成分の他に、セラチン硬化剤II
-/-や界面活性剤を添加した。

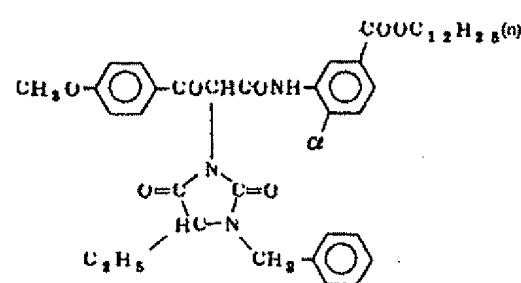
	平均 Ag I 含 率(%)	平均粒径 (μm)	粒径に係る 実効体積(%)	直径/ 厚み比	銀 量 比 (Ag I 含率%)
乳剤A	4.1	0.49	27	1	コア/シェル=1/3 (13/1)、二重構造粒子
* B	8.9	0.70	14	1	コア/シェル=3/7 (23/2)、二重構造粒子
* C	10	0.75	30	2	コア/シェル=1/2 (24/3)、二重構造粒子
* D	16	1.03	35	2	コア/シェル=1/2 (40/0)、二重構造粒子
* E	10	1.03	35	3	コア/シェル=1/2 (24/3)、二重構造粒子
* F	4.1	0.25	28	1	コア/シェル=1/3 (13/1)、二重構造粒子
* G	13.6	0.75	25	2	コア/シェル=1/2 (40/0)、二重構造粒子
* H	14	1.30	25	3	コア/シェル=37/63 (34/3)、二重構造粒子
* I	/	0.07	13	1	均一粒子



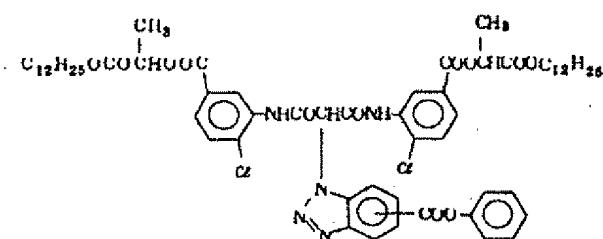
EX - 7



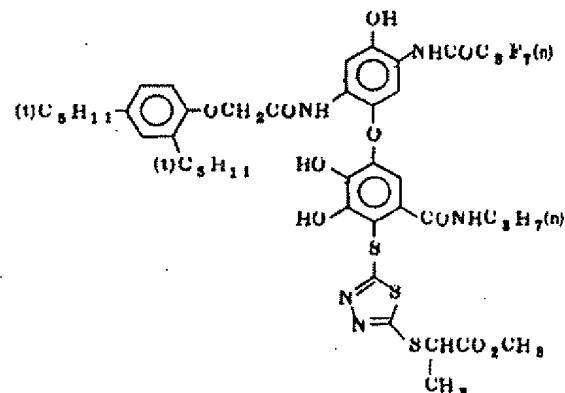
EX - 8



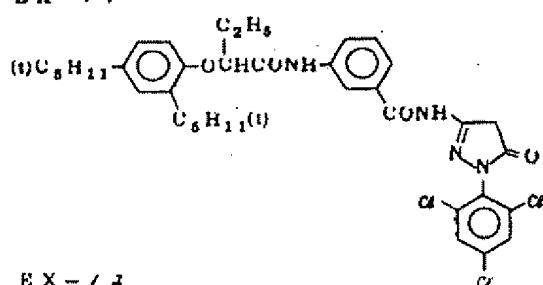
EX - 9



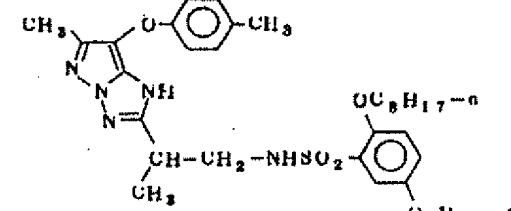
EX - 10



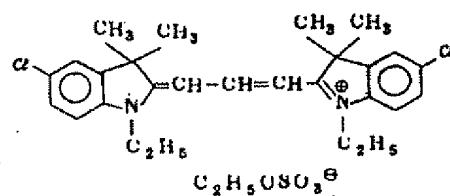
EX - 11



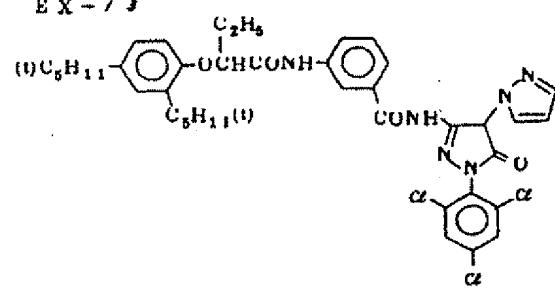
EX - 12



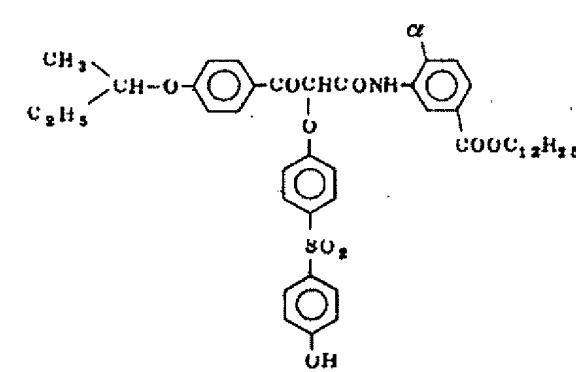
EX - 13



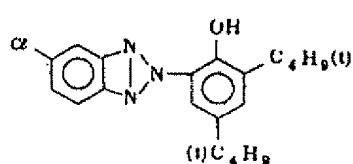
EX - 14



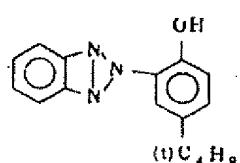
EX - 15



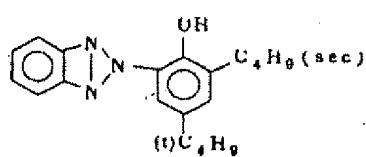
U - 1



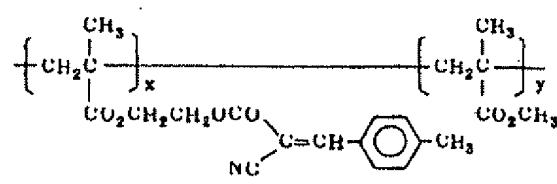
U - 2



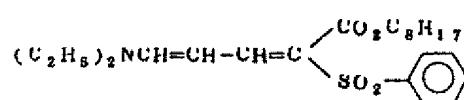
U - 3



U - 4



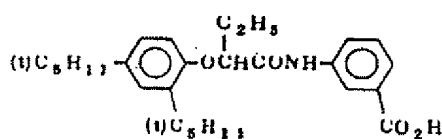
U - 5



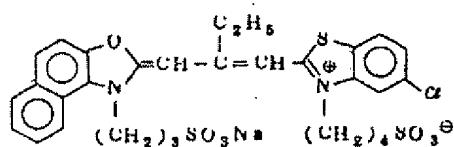
HBS - 1 トリクロジルホスフエート

HBS - 2 ジ-n-ブチルフタレート

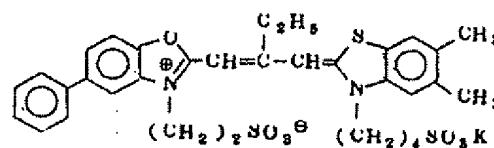
HBS - 3



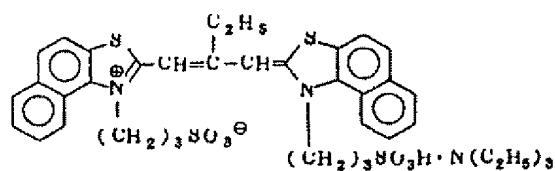
増感色素 I



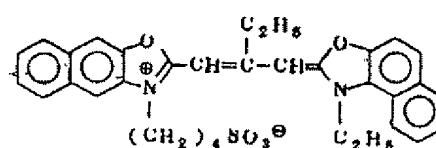
増感色素 V



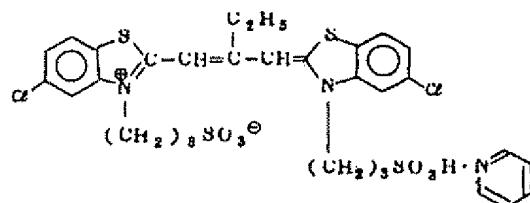
増感色素 II



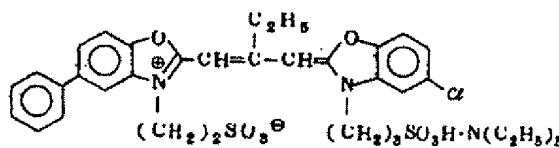
増感色素 VI



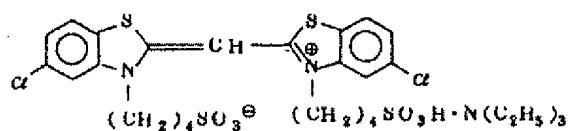
増感色素 III



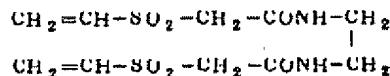
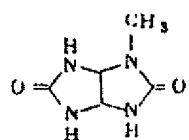
増感色素 VII



増感色素



S - /



この時作成した試料201～210の支持体及び支持体の下塗り層を除く全塗布層の乾燥膜厚は16.5μ～18.4μであつた。

作成した試料(201～210)は、33mm巾に裁断・加工し赤色光のエッジ露光を与えた。

次に、下記に示す処理処方でシネ式自動現像機を用いて処理を行つた。但し、性能を評価する試料は発色現像液の累積補充量が母液タンク容積の3倍量になるまで像板露光を与えた試料を処理してから、処理を実施した。

処理工程

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分15秒	37.0°C	23ml	10L
漂 白	40秒	38.0°C	5ml	5L
定 着	1分30秒	38.0°C	30ml	10L
水 洗(1)	30秒	38.0°C	-	5L
水 洗(2)	30秒	38.0°C	30ml	5L
安 足	30秒	38.0°C	20ml	3L
乾 燥	1分	55 °C	-	-

* 補充量は33mm巾/m当たりの量

水洗は(2)から(1)への向流方式である。

以下に処理液の組成を示す。

(母液現像液)

	母液(%)	補充液(%)
ジエチレントリアミン	1.0	1.1
五酢酸		
ノーヒドロキシエチリ	3.0	3.2
デン-ノ-, ノ-ジホ		
スホン酸		
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.9
炭酸カリウム	30.0	30.0
臭化カリウム	1.4	-
ヨウ化カリウム	1.5%	-
ヒドロキシルアミン硫酸		
酸塩	2.4	3.6
2-メチル-4-(N-エチル-N-(ノヒドロキシエチル)アミノ)アニリン硫酸	4.5	6.4

水を加えて	1.0L	1.0L
pH	10.05	10.10

(漂白液)

	母液(%)	補充液(%)
1,3-ブロビレンジ	144.0	206.0
アミン四酢酸第二鉄		
アンモニウム一水塩		
1,3-ブロビレンジ	2.8	4.0
アミン四酢酸		
臭化アンモニウム	84.0	120.0
硝酸アンモニウム	30.0	41.7
酢酸(タビタ)	50.0	72.3
水を加えて	1.0L	1.0L
pH(アンモニア水	4.0	3.2

(定着液)

	母液、補充液共通(%)
エチレンジアミン四酢酸二	1.7
アンモニウム塩	
亜硫酸アンモニウム	14.0

チオ硫酸アンモニウム水浴 340.0 ml.
状(700g/l)
水を加えて 1.0 l
pH 7.0

(水洗水) 母液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム
アンドハース社製アンバーライト IRA-120
B)と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂(同
アンバーライト IRA-K400)を充填した混
床式カラムに過水してカルシウム及びマグネシ
ウムイオン濃度を3mg/l以下に処理し、続い
て二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg/
lと硫酸ナトリウム/50mg/lを添加した。
この液のpHは6.5~7.5の範囲にあつた。
(安定液) 母液、補充液共通 (単位g)
ホルマリン(37%) 1.28
界面活性剤 0.4
(C₁₀H₂₁-O(CH₂CH₂O)₁₀H)
エチレングリコール 1.0
水を加えて 1.0 l

pH 5.0~7.0

現像処理によつて発色した試料(201~21
1)を富士式濃度計を用いて、赤色濃度を測定し
た。第2表には試料201において濃度1.0を
与えた露光量における各試料の濃度を示した。

第2表

試料番号	カプラー	濃度測定値
201	A(比較例)	1.00
202	B()	1.00
203	C()	0.97
204	3(本発明)	1.51
205	3()	1.52
206	6()	1.56
207	9()	1.59
208	18()	1.54
209	22()	1.49
210	24()	1.51

手 続 補 正 書 (自発)

平成2年2月27日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成1年特願第339807号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406)2537

特許庁

4. 補正命令の日付 自発

平成 年 月 日(発送日)

5. 補正の対象 明細書

平成 2年 7月 9日

6. 補正の内容

明細書の添書（内容に変更なし）を提出致します。

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 平成1年特願第339807号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520) 富士写真フィルム株式会社

代表者 大 西 賢



連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号
富士写真フィルム株式会社 東京本社
電話 (406)2537



4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」
の欄

5. 補正の内容

明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下
記の通り補正する。

1) 第39頁下から5行目の

「0.9モル使用し、好ましくは0.0
1ないし0.」を
「2モル使用し、好ましくは0.01な
いし1モル」

と補正する。

2) 第39頁下から4行目の

「2モル」

を削除する。

3) 第81頁13行目の

「ゼラチン」の後に
「0.34」

を挿入する。

4) 第100頁3行目の

「～18.4μ」